

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 08253551 A

(43) Date of publication of application: 01 . 10 . 96

(51) Int. Cl

C08G 59/06

C08G 59/62

H01L 23/29

H01L 23/31

(21) Application number: 07080852

(71) Applicant: YUKA SHELL EPOXY KK

(22) Date of filing: 14 . 03 . 95

(72) Inventor: MURATA YASUYUKI  
HAYAKAWA ATSUTO  
TOORIIWA NORIO  
NAKANISHI YOSHINORI

(54) EPOXY RESIN COMPOSITION FOR  
SEMICONDUCTOR SEALING

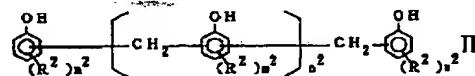
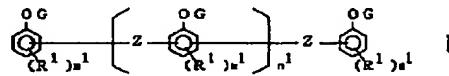
on the entire component, an inorganic filler and a cure  
accelerator.

(57) Abstract:

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

PURPOSE: To obtain an epoxy resin composition for semiconductor sealing which can give a cured product excellent in flowability and soldering crack resistance by using a specified epoxy resin, a specified novolac phenolic resin curing agent, an inorganic filler and a cure acelerator as the essential components.

CONSTITUTION: This resin composition essentially consists of an epoxy resin represented by formula I (wherein R<sup>1</sup> is a 1-10 C alkyl, (un)substituted phenyl or aralkyl, alkoxy or a halogene; Z is a bivalent 1-15 C hydrocarbon group, provided that at least one Z is a bivalent 5-15 C polar-group-free hydrocarbon group; G is glycidyl; n' is 0-5 on the average; and m<sup>1</sup> is 0-4) and thus having a lowly polar hydrocarbon group between the benzene nuclei, a resin curing agent mainly consisting of a functional component represented by formula II (wherein R<sup>2</sup> is a 1-10 C alkyl, (un)substituted phenyl or aralkyl, alkoxy or a halogene; n<sup>2</sup> is 0.5-2.0 on the average; and m<sup>2</sup> is 0-4) and having a content of the component of formula II (wherein n<sup>2</sup>=1) of 40wt.%, based



(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 8-253551

(43) 公開日 平成 8 年 (1996) 10 月 1 日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C08G 59/06	NHJ	C08G 59/06	NHJ	
59/62	NJF	59/62	NJF	
H01L 23/29		H01L 23/30		R
23/31				

審査請求 未請求 請求項の数 7 FD (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平 7-80852

(22) 出願日 平成 7 年 (1995) 3 月 14 日

(71) 出願人	000246239 油化シエルエボキシ株式会社 東京都港区西麻布 4 丁目 17 番 30 号
(72) 発明者	村田 保幸 三重県四日市市塩浜町 1 番地 油化シエル エボキシ株式会社開発研究所内
(72) 発明者	早川 淳人 三重県四日市市塩浜町 1 番地 油化シエル エボキシ株式会社開発研究所内
(72) 発明者	通岩 典生 三重県四日市市塩浜町 1 番地 油化シエル エボキシ株式会社開発研究所内
(74) 代理人	弁理士 渡辺 秀夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体封止用工エボキシ樹脂組成物

(57) 【要約】

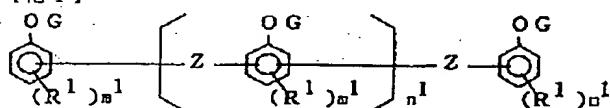
【目的】 本発明は流動性と耐ハンダクラック性に優れた半導体封止用工エボキシ樹脂組成物を提供する。

【構成】 本発明はベンゼン核間に極性の少ない炭化水素基を持つ特別のエボキシ樹脂と、特別のノボラック型フェノール樹脂硬化剤と、無機充填剤と、硬化促進剤とからなる半導体封止用工エボキシ樹脂組成物である。

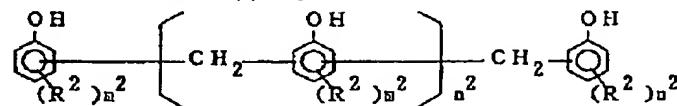
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 下記一般式(I)で表されるベンゼン核間に極性の少ない炭化水素基を持つエポキシ樹脂一般式

【化1】



(式中各R¹は、互いに同一であっても異なっていても良く、炭素数1～10のアルキル基、置換又は無置換のフェニル基、置換又は無置換のアラルキル基、アルコキシ基又は、ハロゲン原子であり、各Zは、互いに同一で



(式中各R²は、互いに同一であっても異なっていても良く、炭素数1～10のアルキル基、置換又は無置換のフェニル基、置換又は無置換のアラルキル基、アルコキシ基又は、ハロゲン原子であり、n²は平均値で0.5～2.0の数であり、各m²は、互いに同一であっても異なっていても良く、0～4の整数である。)

(c) 無機充填剤

(d) 硬化促進剤

を必須成分として配合してなる半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

【請求項2】 (a) のベンゼン核間に極性の少ない炭化水素基を持つエポキシ樹脂として、テルベンフェノール樹脂、ジシクロベンタジエンフェノール樹脂、フェノールアラルキル樹脂、フェノールベンズアルデヒド樹脂、及びフェノールシクロヘキサン樹脂から選ばれた少なくとも一種類のフェノール化合物と、エビハロヒドリンとから製造されるエポキシ樹脂を使用する、請求項1に記載された半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

【請求項3】 (a) のベンゼン核間に極性の少ない炭化水素基を持つエポキシ樹脂100重量部に対して100重量部以下のフェノール樹脂とエビハロヒドリンから製造されるエポキシ樹脂や、カルボン酸とエビハロヒドリンから製造される(a)以外のエポキシ樹脂を加えた、請求項1または2に記載された半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

【請求項4】 (b) の3官能性成分を主成分とするノボラック型フェノール樹脂100重量部に対して100重量部以下の他のフェノール樹脂、活性エステル化合物、酸無水物、アミン等の他の硬化剤を加えた、請求項1ないし3のいずれか1項に記載された半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

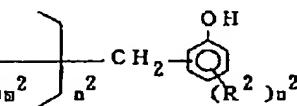
【請求項5】 硬化剤の使用量が、全エポキシ樹脂中のエポキシ基1モルに対し、エポキシ基と反応する基の合

あつても異なっていても良く、炭素数1～15の2価の炭化水素基であり、かつ各Zは極性基の少ない炭化水素基であつてそのうち一分子中の少なくとも一つのZは、炭素数5～15の2価の極性基を有さない炭化水素基であり、Gは、グリシジル基であり、n¹は、平均値で0～5の数であり、各m¹は、互いに同一であつても異なっていても良く、0～4の整数である。)

(b) 下記一般式(II)で表され、かつn²=1の成分が全体の40重量%以上である3官能性成分を主成分とするノボラック型フェノール樹脂硬化剤

一般式(II)

【化2】



計が0.5～2.0モルとなる量である、請求項1ないし4のいずれか1項に記載された半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

【請求項6】 硬化促進剤としてホスフィン化合物、イミダゾール化合物、ジアザビシクロ化合物、それ等の塩から選んだ1種または2種以上を全エポキシ樹脂成分に対して0.1～7重量%配合する、請求項1ないし5のいずれか1項に記載された半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

【請求項7】 (c) 無機充填剤として、破碎型およびノルム球状の、溶融およびノルム結晶シリカ粉末充填剤を組成物全体の80～95重量%使用することを特徴とする、請求項1ないし6のいずれか1項に記載された半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、流動性に優れ、かつ耐ハンダクラック性に優れた硬化物を与える半導体封止用エポキシ樹脂組成物に関する。

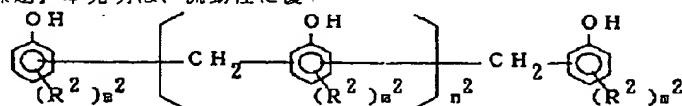
【0002】

【従来の技術】 エポキシ樹脂組成物は、その優れた硬化物性や取扱いの容易さから、接着、注型、封止、積層、成型、塗装等の広い分野で使用されている。また、エポキシ樹脂及びその硬化剤には、多くの種類があり、それらの選択により硬化物性が大きく変わるために、使用分野目的に応じて使い分けられている。近年、高分子材料の使用条件が苛酷になるに従って、高分子材料に対して要求される諸特性は厳しくなり、用途によっては一般に用いられている各種のエポキシ樹脂や硬化剤では、要求特性を充分に満足できなくなってきた。例えば、エポキシ樹脂組成物は、半導体封止用に用いられているが、この分野でも、要求性能は、厳しくなっている。すなわち、半導体装置の高集積化が進み、半導体素子の大型化が著

しいとともに、パッケージそのものが小型化、薄型化している。また、半導体装置の実装も表面実装へと移行しており、表面実装においては半導体装置がハンダ浴に直接浸漬され、高温にさらされるため、吸湿された水分の急速な膨張により、パッケージ全体に大きな応力がかかり、封止材にクラックが入る。のために、耐ハンダクラック性の良好な封止材用のエポキシ樹脂組成物には、耐熱性及び低吸湿性が要求される。シリカ粉末のような無機充填剤を高充填することにより、低吸湿性を改良することは広く行われており、耐ハンダクラック性の改良に大きな効果があるが、無機充填剤を高充填すると成型時の流動性が損なわれるため、封止材用のエポキシ樹脂や硬化剤には、低溶融粘度であることも要求されてきた。さらに、パッケージの小型化、薄型化にともない封止材用エポキシ樹脂組成物には、高流動性も要求されてきており、エポキシ樹脂や硬化剤への低溶融粘度の要求はさらに厳しくなっている。現在主として用いられているクレゾールノボラック型エポキシ樹脂と、フェノールノボラック樹脂硬化剤では、低吸湿性及び低溶融粘度とも充分なものとは言えなくなってきた。最近低吸湿性の問題を解決するために、エポキシ樹脂として、テルベンフェノール樹脂、ジシクロペニタジエンフェノール樹脂または、アラルキルフェノール樹脂のようなフェノール核間に極性の少ない炭化水素基を導入したフェノール樹脂から誘導されるエポキシ樹脂を用いることにより、低吸湿性を改良することも行われているが、これらのエポキシ樹脂は、溶融粘度が高く、通常の硬化剤との組合せでは、無機充填剤を高充填することはできない。溶融粘度を下げるためにこれらの樹脂の分子量を下げる、硬化物の架橋密度が下がるため耐熱性が低下してしまう。また、硬化剤として用いられているフェノールノボラック樹脂の溶融粘度を下げるために分子量を下げる、上記エポキシ樹脂の場合と同様に硬化物の架橋密度が下がるため耐熱性が低下してしまう。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、流動性に優



【0008】(式中各R'は、互いに同一であっても異なっていても良く、炭素数1～10のアルキル基、置換又は無置換のフェニル基、置換又は無置換のアラルキル基、アルコキシ基又は、ハロゲン原子であり、n'は平均値で0.5～2.0の数であり、各m'は、互いに同一であっても異なっていても良く、0～4の整数である。)

(c) 無機充填剤  
(d) 硬化促進剤

を必須成分として配合してなる半導体封止用エポキシ樹

れ、かつ耐ハンダクラック性に優れた硬化物を与える新規な半導体封止用エポキシ樹脂組成物を提供することを目的とするものである。

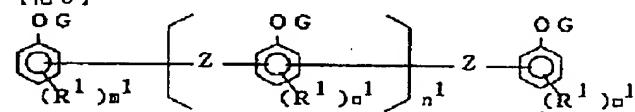
## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、前記の課題を解決するために種々研究を重ねた結果、エポキシ樹脂としてベンゼン核間に極性の少ない炭化水素基を持つエポキシ樹脂を使用し、硬化剤として特定の分子量分布を持ったノボラック型フェノール樹脂を使用することによりその目的を達成できたのである。本発明者は、

10 「1. (a) 下記一般式(I)で表されるベンゼン核間に極性の少ない炭化水素基を持つエポキシ樹脂一般式

## 【0005】

## 【化3】

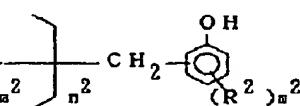


20 20 【0006】(式中各R'は、互いに同一であっても異なっていても良く、炭素数1～10のアルキル基、置換又は無置換のフェニル基、置換又は無置換のアラルキル基、アルコキシ基又は、ハロゲン原子であり、各Zは、互いに同一であっても異なっていても良く、炭素数1～15の2価の炭化水素基であり、かつ各Zは極性基の少ない炭化水素基であってそのうち一分子中の少なくとも一つのZは、炭素数5～15の2価の極性基を有さない炭化水素基であり、Gは、グリシル基であり、n'は、平均値で0～5の数であり、各m'は、互いに同一であっても異なっていても良く、0～4の整数である。)

30 30 (b) 下記一般式(II)で表され、かつn'=1の成分が全体の40重量%以上である3官能性成分を主成分とするノボラック型フェノール樹脂硬化剤一般式(II)

## 【0007】

## 【化4】



脂組成物。

2. (a) のベンゼン核間に極性の少ない炭化水素基を持つエポキシ樹脂として、テルベンフェノール樹脂、ジシクロペニタジエンフェノール樹脂、フェノールアラルキル樹脂、フェノールベンズアルデヒド樹脂、及びフェノールシクロヘキサン樹脂から選ばれた少なくとも一種類のフェノール化合物と、エビハロヒドリンとから製造されるエポキシ樹脂を使用する、1項に記載された半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

3. (a) のベンゼン核間に極性の少ない炭化水素基

を持つエポキシ樹脂100重量部に対して100重量部以下のフェノール樹脂とエビハロヒドリンから製造されるエポキシ樹脂や、カルボン酸とエビハロヒドリンから製造される(a)以外のエポキシ樹脂を加えた、1項または2項に記載された半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

4. (b)の3官能性成分を主成分とするノボラック型フェノール樹脂100重量部に対して100重量部以下の他のフェノール樹脂、活性エステル化合物、酸無水物、アミン等の他の硬化剤を加えた、1項ないし3項のいずれか1項に記載された半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

5. 硬化剤の使用量が、全エポキシ樹脂中のエポキシ基1モルに対し、エポキシ基と反応する基の合計が0.5~2.0モルとなる量である、1項ないし4項のいずれか1項に記載された半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

6. 硬化促進剤としてホスフィン化合物、イミダゾール化合物、ジアザビシクロ化合物、それ等の塩から選んだ1種または2種以上を全エポキシ樹脂成分に対して0.1~7重量%配合する、1項ないし5項のいずれか1項に記載された半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

7. (c)無機充填剤として、破碎型および/又は球状の、溶融および/又は結晶シリカ粉末充填剤を組成物全体の80~95重量%使用することを特徴とする、1項ないし6項のいずれか1項に記載された半導体封止用エポキシ樹脂組成物。」に関する。

#### 【0009】

【作用】本発明の半導体封止用エポキシ樹脂組成物で用いられる(a)一般式(I)で表されるエポキシ樹脂は、ベンゼン核間に極性の少ない炭化水素基(一般式(I)中でZで表される基)を持つため、低吸湿性に優れた硬化物を与える。また硬化剤として用いられる

(b)3官能性成分を主成分とするノボラック型フェノール樹脂は、前記一般式(II)で表されるようなフェノール樹脂であるが、ここで3官能性成分( $n' = 1$ の成分)が主成分である。また、平均分子量( $n'$ の平均値で代表できる)も制限される。このようなフェノール樹脂は、高分子量成分が少ないため溶融粘度が低く、また2官能性成分も少ないため、エポキシ樹脂硬化剤として使用した場合には、耐熱性に優れた硬化物を与える。以上のような特定のエポキシ樹脂と特定の硬化剤を組み合わせて使用することにより、低溶融粘度を保ったまま耐熱性、および低吸湿性に優れた硬化物を得ることができる。

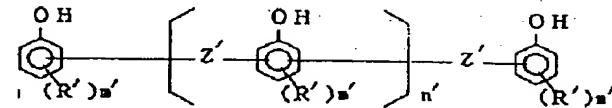
【0010】本発明の半導体封止用エポキシ樹脂組成物で用いられる(a)一般式(I)で表されるベンゼン核間に極性の少ない炭化水素基を持つエポキシ樹脂は、下記一般式(III)で表される各種のフェノール核間に極性の少ない炭化水素基を持つフェノール樹脂とエビハロヒ

ドリンとをアルカリの存在下に、縮合反応させエポキシ樹脂としたものである。

一般式(III)

【0011】

【化5】



10 【0012】(式中各R'は、互いに同一であっても異なっていても良く、炭素数1~10のアルキル基、置換又は無置換のフェニル基、置換又は無置換のアラルキル基、アルコキシ基又は、ハロゲン原子であり、各Z'は、互いに同一であっても異なっていても良く、炭素数1~15の2価の炭化水素基であり、かつ各Z'は極性基の少ない炭化水素基でありそのうち一分子中の少なくとも一つのZ'は、炭素数5~15の極性基を有さない2価の炭化水素基であり、n'は、平均値で0~5の数であり、各m'は、互いに同一であっても異なっていても良く、0~4の整数である。)

このフェノール核間に極性の少ない炭化水素基を持つフェノール樹脂の製法には特に制約はないが、一般的には、各種フェノール化合物とカルボニル基との付加縮合反応、不飽和結合の付加反応、α-ヒドロキシアルキルベンゼン類または、α-アルコキシアルキルベンゼン類との縮合反応等の反応を用いてオリゴマー化し樹脂とする方法が用いられる。

【0013】ここで用いられるフェノール化合物としては、たとえばフェノール、クレゾール、キシレノール、

30 エチルフェノール、プロピルフェノール、ブチルフェノール、ブチルクレゾール、フェニルフェノール、ベンジルフェノール、メトキシフェノール、プロモフェノール、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールAD、ビフェノール、テルベンジフェノール等が挙げられる。またこれらのフェノール化合物をオリゴマー化するために用いるカルボニル基を持つ化合物としては、炭素数1~15の各種アルデヒド類又はケトン類が挙げられるが、たとえば、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、ベ

40 インズアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、クロトンアルデヒド、グリオキザール、アセトン、シクロヘキサン、アセトフェノン等が挙げられる。その不飽和結合を持つ化合物としては、たとえば、ジビニルベンゼン、ジイソプロペニルベンゼン、ジシクロペニタジエン、ノルボルナジエン、テルベン類などが挙げられる。

【0014】さらに、α-ヒドロキシアルキルベンゼン類または、α-アルコキシアルキルベンゼン類としては、たとえば、α、α'-ジヒドロキシキシレン、α、α'-ジヒドロキシジイソプロピルベンゼン、α、α'-ジメトキシキシレン、α、α'-ジメトキシジイソブ

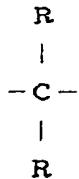
ロビルベンゼンなどが挙げられる。それらカルボニル基または不飽和結合を持つ化合物、 $\alpha$ -ヒドロキシアルキルベンゼン類または、 $\alpha$ -アルコキシアルキルベンゼン類は、一種単独で、または二種以上併用して用いられるが、これらの化合物の選択により、目的のエポキシ樹脂のフェノール核間の炭化水素基（前記一般式（II）における $-Z-$ ）の構造が決まるため、一分子中の各 $Z$ のうち少なくとも一つの $Z$ は、炭素数5～15の極性基を有さない2価の炭化水素基となるように選択されなくてはならない。

【0015】このような $Z$ としては例えば、次の一般式（VI）～（XI）に示される基である。各式中Rは水素原子またはアルキル基であって同一または異なっても良い。

一般式（VI）

【0016】

【化6】

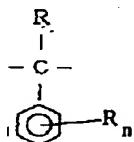


【0017】（Rがアルキル基の場合Rの炭素数の合計は4～14である）

一般式（VII）

【0018】

【化7】

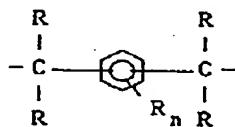


【0019】（Rがアルキル基の場合Rの合計は0～8である）

一般式（VIII）

【0020】

【化8】

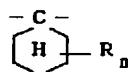


【0021】（Rがアルキル基の場合Rの炭素数の合計は0～7、nは0～4である）

一般式（IX）

【0022】

【化9】

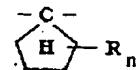


【0023】（Rがアルキル基の場合Rの合計は0～9、nは0～9である）

一般式（X）

【0024】

【化10】

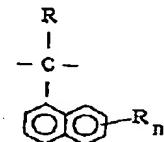


【0025】（Rがアルキル基の場合Rの炭素数の合計は0～10、nは0～8である）

一般式（XI）

【0026】

【化11】



【0027】（Rがアルキル基の場合Rの合計は0～4、nは0～4である）

【0028】この他 $Z$ は2価のバラメンタン残基、2価のテトラヒドロ-4,7-メタノ-1-インダン残基、2価のテトラヒドロインダン残基、2価のノルボルナン残基等であっても良い。フェノール化合物とカルボニル基または不飽和結合を持つ化合物、 $\alpha$ -ヒドロキシアルキルベンゼン類または、 $\alpha$ -アルコキシアルキルベンゼン類との反応は、一般的な反応方法が用いられる。すなわち、酸性触媒の存在下に、20～200℃の温度で1～20時間反応させる。

【0029】これらのフェノール核間に極性の少ない炭化水素基を持つフェノール樹脂の1種または2種以上の混合物をエピハロヒドリンと反応させれば、本発明で用いられる（a）一般式（I）で表されるベンゼン核間に極性の少ない炭化水素基を持つエポキシ樹脂が得られる。

その反応の代表的な態様例を、以下に詳述する。まず、前述の一般式Iのフェノール樹脂をそのフェノール性水酸基1モル当たり3～20モルに相当する量のエピハロヒドリンに溶解させて均一な溶液とする。次いで、その溶液を攪拌しながらこれにフェノール性水酸基1モル

当り1～2モル量のアルカリ金属水酸化物を固体又は水溶液で加えて反応させる。この反応は、常圧下又は減圧下で行わせることができ、反応温度は通常、常圧下の反応の場合に約30～105℃であり、減圧下の反応の場合に約30～80℃である。反応は、必要に応じて所定の温度を保持しながら反応液を共沸させ、揮発する蒸気を冷却して得られた凝縮液を油／水分離し、水分を除いた油分を反応系に戻す方法によって脱水する。アルカリ金属水酸化物の添加は、急激な反応をおさえるために、1～8時間かけて少量ずつを断続的もしくは連続的に添加する。その全反応時間は、通常、1～10時間程度で

ある。反応終了後、不溶性の副生塩を濾別して除くか、水洗により除去したのち、未反応のエビハロヒドリンを減圧留去して除くと、目的のフェノール核間に極性の少ない炭化水素基を持つエポキシ樹脂が得られる。

【0030】この反応におけるエビハロヒドリンとしては、通常、エビクロルヒドリン又はエビプロモヒドリンが用いられ、またアルカリ金属水酸化物としては、通常、NaOH又はKOHが用いられる。また、この反応においては、テトラメチルアンモニウムクロリド、テトラエチルアンモニウムプロミドなどの第四級アンモニウム塩；ベンジルジメチルアミン、2, 4, 6-(トリスジメチルアミノメチル)フェノールなどの第三級アミン；2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾールなどのイミダゾール類；エチルトリフェニルホスホニウムイオダイドなどのホスホニウム塩；トリフェニルホスフィンなどのホスフィン類等の触媒を用いてもよい。さらに、この反応においては、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類；アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類；ジオキサン、エチレングリコールメチルエーテルなどのエーテル類；ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミドなどの非プロトン性極性溶媒等の不活性な有機溶媒を使用してもよい。

【0031】さらに、上記のようにして得られたエポキシ樹脂の可鹹化ハロゲン量が多すぎると場合には、再処理して、充分に可鹹化ハロゲン量が低下した精製エポキシ樹脂を得ることができる。つまり、その粗製エポキシ樹脂を、イソプロパノール、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、トルエン、キシレン、ジオキサン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジメチルスルホキシドなどの不活性な有機溶媒に再溶解し、アルカリ金属水酸化物を固体又は水溶液で加えて約30~120℃の温度で、0.5~8時間再閉環反応を行った後、水洗等の方法で過剰のアルカリ金属水酸化物や副生塩を除去し、さらに有機溶媒を減圧留去して除くと、精製されたベンゼン核間に極性の少ない炭化水素基を持つエポキシ樹脂が得られる。

【0032】種々のベンゼン核間に極性の少ない炭化水素基を導入したエポキシ樹脂の中では、入手のし易さや、硬化物性などからテルベンフェノール樹脂、ジシクロベンタジエンフェノール樹脂、フェノールアラルキル樹脂、フェノールベンズアルデヒド樹脂または、フェノールシクロヘキサン樹脂等から選ばれた少なくとも一種類のフェノール化合物と、エビハロヒドリンとから製造されるエポキシ樹脂が好ましい。

【0033】また、本発明の半導体封止用エポキシ樹脂組成物には(a)一般式(I)で表されるベンゼン核間に極性の少ない炭化水素基を持つエポキシ樹脂以外のエポキシ樹脂を混合使用することができる。その混合することができる他のエポキシ樹脂としては、たとえば、ビ

10 スフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールA-D、ハイドロキノン、メチルハイドロキノン、ジブチルハイドロキノン、レゾルシン、メチルレゾルシン、ヒドロキシジフェニルエーテル、ジヒドロキシナフタレン、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ビスフェノールAノボラック樹脂、ナフトールノボラック樹脂、臭素化ビスフェノールA、臭素化フェノールノボラック樹脂などの種々のフェノール類や、種々のフェノール類と、ヒドロキシベンズアルデヒド、クロトンアルデヒド、グリオキザールなどの種々のアルデヒド類との縮合反応で得られる多価フェノール樹脂等の各種フェノール系化合物と、エビハロヒドリンとから製造されるエポキシ樹脂やジアミノジフェニルメタン、アミノフェノール、キシレンジアミンなどの種々のアミン化合物と、エビハロヒドリンとから製造されるエポキシ樹脂、メチルヘキサヒドロキシフル酸、ダイマー酸などの種々のカルボン酸類と、エビハロヒドリンとから製造されるエポキシ樹脂等が挙げられる。それらその他のエポキシ樹脂の使用割合は、(a)ベンゼン核間に極性の少ない炭化水素基を持つエポキシ樹脂100重量部に対して100重量部以下が好ましく、より好ましくは、50重量部以下である。その他のエポキシ樹脂の使用割合が多すぎると、本発明の効果が充分に発揮されなくなる。

20 【0034】本発明においてエポキシ樹脂硬化剤として用いられる(b)3官能性成分を主成分とするノボラック型フェノール樹脂の製法には特に制約はないが、一般的には、各種フェノール化合物とホルムアルデヒド、バラホルムアルデヒド、トリオキサンなどの付加縮合反応で製造したノボラック型フェノール樹脂を、抽出、又は、蒸留のような方法で処理して2官能性成分及び/又は4官能性以上の成分を除去し、目的の3官能性成分を主成分とするノボラック型フェノール樹脂を製造することができる。また、ジヒドロキシジメチルフェノール、ジヒドロキシジメチルクレゾール、ジメトキシメチルフェノール、ジメトキシメチルクレゾールなどの $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ヒドロキシジアルキルフェノール類や、 $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ジアルコキシジアルキルフェノール類と各種フェノール化合物との縮合反応で製造することもできる。

30 【0035】ノボラック型フェノール樹脂の製造にあたっては、分子量とその分布が特定の範囲に入るよう反応条件や精製条件を調整する必要がある。その分子量と分布は、前記一般式(I)における $n^1 = 1$ の成分が全体の40重量%以上であり、かつ $n^1$ の平均値が0.5~2.0となるものであり、より好ましくは、 $n^1 = 1$ の成分が全体の50重量%以上、かつ $n^1$ の平均値が0.7~1.8となるものである。種々の3官能性成分を主成分とするノボラック型フェノール樹脂のなかでは、入手のし易さや、硬化物性等からフェノールノボラック樹脂または、クレゾールノボラック樹脂の3官能

性成分を主成分とするものが望ましい。

【0036】また、本発明の半導体封止用エポキシ樹脂組成物には、(b) 3官能性成分を主成分とするノボラック型フェノール樹脂硬化剤以外の硬化剤を混合使用することができる。その混合することができる他の硬化剤としては、たとえば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールAD、ハイドロキノン、レゾルシン、メチルレゾルシン、ビフェノール、テトラメチルビフェノール、ジヒドロキシナフタレン、ジヒドロキシフェニルエーテル、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ビスフェノールAノボラック樹脂、ジシクロベンタジエンフェノール樹脂、テルベンフェノール樹脂、フェノールアラルキル樹脂、ナフトールノボラック樹脂、臭素化ビスフェノールA、臭素化フェノールノボラック樹脂などの種々のフェノール類や、種々のフェノール類と、ヒドロキシベンズアルデヒド、クロトンアルデヒド、グリオキザールなどの種々のアルデヒド類との縮合反応で得られる多価フェノール樹脂等の各種フェノール樹脂類、それら各種のフェノール(樹脂)類のフェノール性水酸基の全部もしくは一部をベンゾエート化あるいはアセテート化などのエステル化することによって得られる活性エステル化合物、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水ピロメリット酸、メチルナジック酸などの酸無水物類、ジエチレントリアミン、イソホロンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、ジアンジアミド等のアミン類などが挙げられる。それら他の硬化剤の使用割合は、(b) 3官能性成分を主成分とするノボラック型フェノール樹脂100重量部に対して100重量部以下が好ましく、より好ましくは50重量部以下である。他の硬化剤の使用割合が多すぎると、本発明の効果が充分に發揮されなくなる。

【0037】本発明の半導体封止用エポキシ樹脂組成物で使用される硬化剤の使用量は、全エポキシ樹脂成分中のエポキシ基1モルに対して、全硬化剤成分中のエポキシ基と反応する基の合計が0.5~2.0モルになる量が好ましく、より好ましくは、0.7~1.2モルになる量である。

【0038】次に、本発明の半導体封止用エポキシ樹脂組成物には、(c) 無機充填剤が配合される。その無機充填剤の種類としては、たとえば、溶融シリカ、結晶性シリカ、ガラス粉、アルミナ、炭酸カルシウムなどが挙げられている。その形状としては、破碎型又は球状である。各種の無機充填剤は、単独でまたは、2種以上混合して用いられるが、それ等の中では溶融シリカ又は結晶性シリカが好ましい。その使用量は、組成物全体の60~9.5重量%であり、好ましくは、80~9.5重量%であり、より好ましくは85~9.2重量%である。また、本発明の半導体封止用エポキシ樹脂組成物に用いられる(d) 硬化促進剤は、エポキシ樹脂中のエポキシ基と硬

化剤中の活性基との反応を促進する化合物である。

【0039】その(d) 硬化促進剤としては、たとえば、トリプチルホスフィン、トフェニルホスフィン、トリス(ジメトキシフェニル)ホスフィン、トリス(ヒドロキシプロピル)ホスフィン、トリス(シアノエチル)ホスフィンなどのホスフィン化合物、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、メチルトリプチルホスホニウムテトラフェニルボレート、メチルトリシアノエチルホスホニウムテトラフェニルボレートなどのホスホニウム塩、-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、2、4-ジシアノ-6-[2-メチルイミダゾリル-(1)]-エチル-S-トリアジン、2、4-ジシアノ-6-[2-ウンデシルイミダゾリル-(1)]-エチル-S-トリアジンなどのイミダゾール類、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾリウムトリメリテート、2-メチルイミダゾリウムイソシアヌレート、2-エチル-4-メチルイミダゾリウムテトラフェニルボレート、2-エチル-1,4-ジメチルイミダゾリウムテトラフェニルボレートなどのイミダゾリウム塩、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、ベンジルジメチルアミン、テトラメチルブチルグアニジン、N-メチルピラベジン、2-ジメチルアミノ-1-ビロリンなどのアミン類、トリエチルアンモニウムテトラフェニルボレートなどのアンモニウム塩、1,5-ジアザビシクロ(5,4,0)-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ(4,3,0)-5-ノネン、1,4-ジアザビシクロ(2,2,2)-オクタンなどのジアザビシクロ化合物、それ等ジアザビシクロ化合物のテトラフェニルボレート、フェノール塩、フェノールノボラック塩、2-エチルヘキサン塩などが挙げられる。それらの硬化促進剤となる化合物中では、ホスフィン化合物、イミダゾール化合物、ジアザビシクロ化合物、及びそれらの塩が好ましい。それ等の(d) 硬化促進剤は、単独でまたは、2種以上混合して用いられ、その使用量は、全エポキシ樹脂成分に対して、0.1~7重量%であり、より好ましくは、1~5重量%である。

【0040】本発明の半導体封止用エポキシ樹脂組成物には、必要に応じてカップリング剤、可塑剤、顔料等を適宜に配合することができる。また、難燃助剤として、三酸化アンチモン、リン酸などを適宜に配合することができる。本発明の半導体封止用エポキシ樹脂組成物は、流動性に優れ、かつ耐ハンダクラック性に優れた硬化物を与えるので半導体封止の分野で有利に使用することができる。

【0041】  
【実施例】以下に、本発明の半導体封止用エポキシ樹脂組成物で用いられる(a) ベンゼン核間に極性の少ない

炭化水素基を持つエポキシ樹脂の製造例、(b) 3官能性成分を主成分とするノボラック型フェノール樹脂の製造例、さらに本発明の半導体封止用エポキシ樹脂組成物の実施例及び比較例を挙げてさらに詳述する。

【0042】(a) ベンゼン核間に極性の少ない炭化水素基を持つエポキシ樹脂の製造例

製造例 1

温度計、攪拌装置、冷却管を備えた内容量3リットルの三つロフラスコにテルベンフェノール樹脂(ヤスハラケミカル社製 YP-90)330g、エピクロルヒドリン1295g、及びイソプロピルアルコール504gを仕込み、35℃に昇温して均一に溶解させたのち、48.5重量%の水酸化ナトリウム水溶液190gを1時間かけて滴下した。その間に徐々に昇温し、滴下終了時には系内が65℃になるようにした。その後、65℃で30分間保持して反応を行わせた。その反応終了後、水洗して副生塩及び過剰の水酸化ナトリウムを除去した。次いで、生成物から減圧下で過剰のエピクロルヒドリン及びイソプロピルアルコールを留去して、粗製エポキシ樹脂を得た。この粗製エポキシ樹脂をメチルイソブチルケトン400gに溶解させ、48.5重量%の水酸化ナトリウム水溶液6gを加え、65℃の温度で1時間反応させた。その反応終了後に、第一リン酸ナトリウムを加えて過剰の水酸化ナトリウムを中和し、水洗して副生塩を除去した。次いで、減圧下でメチルイソブチルケトンを完全に除去して、エポキシ樹脂を得た。このエポキシ樹脂は、エポキシ当量233g/eq.、軟化点60℃の黄赤色の固体であった。

製造例 2

製造例1で用いたテルベンフェノール樹脂330gの代りに、ジシクロベンタジエンフェノール樹脂(三井東圧化学社製 DCP-5000)360gを使用して製造例1と同様にエピクロルヒドリンと反応させ、かつ後処理してエポキシ樹脂を得た。このエポキシ樹脂は、エポキシ当量255g/eq.、軟化点62℃の黄赤色の固体であった。

製造例 3

製造例1で用いたテルベンフェノール樹脂330gの代りに、フェノールアラルキル樹脂(三井東圧化学社製ミレックスXL225LL)350gを使用して製造例1と同様にエピクロルヒドリンと反応させ、かつ後処理してエポキシ樹脂を得た。このエポキシ樹脂は、エポキシ当量252g/eq.、軟化点64℃の黄赤色の固体であった。

【0043】(b) 3官能性成分を主成分とするノボラック型フェノール樹脂製造例

製造例 4

温度計、攪拌装置、冷却管を備えた内容量3リットルの三つロフラスコにフェノール752g、2,6-ジヒドロキシメチルフェノール154g、及びパラトルエンス

ルホン酸10gを量仕込み、100℃で5時間保持して反応を行わせた。続いて、メチルイソブチルケトン1000gを加え完全に溶解させた。水洗して反応触媒等を除いた後、未反応のフェノールまたは、オルソクレゾール及びメチルイソブチルケトンを減圧除去して目的のフェノール樹脂を得た。このフェノール樹脂は、一般式(II)中で $n' = 1$ 成分(3官能性成分)含有量6.2%、 $n'$ の平均値1.6、水酸基当量104g/eq.、軟化点45℃の淡黄色の固体であった。

10 製造例 5

製造例1で用いたフェノール752gの代りに、オルソクレゾール648g、2,6-ジヒドロキシメチルフェノール154gの代りに、2,4-ジヒドロキシメチルオルソクレゾール168gを使用して製造例1と同様に反応させ、かつ後処理してフェノール樹脂を得た。このフェノール樹脂は、一般式(II)中で $n' = 1$ 成分(3官能性成分)含有量6.5%、 $n'$ の平均値1.5、水酸基当量118g/eq.、及び軟化点52℃の淡黄色の固体であった。

20 【0044】半導体封止用エポキシ樹脂組成物実施例1～4および比較例1～3

表1に示したように、(a)エポキシ樹脂として、製造例1～3で製造した各エポキシ樹脂、またはオルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、および臭素化ビフェノールA型エポキシ樹脂、(b)エポキシ樹脂硬化剤として、製造例4および5で製造した各ノボラック型フェノール樹脂、または市販の一般的なノボラック型フェノール樹脂、(c)無機充填剤として球状溶融シリカ粉末を実施例1～4および比較例3は組成物全体の87重量%、比較例1および2は組成物全体に75重量%、

30 (d)硬化促進剤としてトリフェニルホスフィンを用い、さらに難燃助剤として三酸化アンチモン、充填剤表面処理剤としてエポキシシラン、離型剤としてカルナバワックスをそれぞれ用いて、各エポキシ樹脂組成物を配合した。次いで、各配合物をミキシングロールを用いて70～130℃の温度で5分間溶融混合した。得られた各溶融混合物はシート状に取り出し、粉碎して各成形材料を得た。これ等の各成形材料を用い低圧トランスファ一成形機で金型温度180℃、成形時間180秒で成形して、各試験片を得、180℃で8時間ポストキュアさせた。また、各成形材料のスパイラルフローを測定した。各成形材料のスパイラルフロー及び各試験片のポストキュア後の耐ハンダクラック性、吸湿性、及びガラス転移温度を試験した結果は表1に示す通りであり、実施例1～4の各成形材料は、比較例1～3の成形材料に較べて流動性(即ち高スパイラルフロー)、及び耐ハンダクラック性のバランスに優れていた。

40 【0045】  
【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3
エ ボ キ シ 樹 脂 組 成 物 配 合 重 量 部 部	(a) エポキシ樹脂 A	製造例1 100	製造例2 100	製造例3 100	製造例1 80	— —	製造例1 100
	B	—	—	—	20	100	— 100
	C	10	10	10	10	10	10
	(b) エポキシ樹脂硬化剤 D	製造例4 47	製造例4 43	製造例5 50	製造例5 35	— —	製造例4 53
	E	—	—	—	17	53	47
	(c) 無機充填剤 *1	1148	1111	1158	1104	528	510
	(d) 硬化促進剤 *2	1	1	1	1	1	1
	(e) 離型剤 *3	10	10	10	10	10	10
	(f) 防錆剤 *4	1	1	1	1	1	1
	(g) カップリング剤 *5	1	1	1	1	1	1
流動性	スパイラルフロー (cm)	88	84	89	82	72	74
硬化物性	耐ハンダクラック性 *6	0/16	0/16	0/16	0/16	16/16	12/16
	吸湿率 (%) *7	0.26	0.24	0.23	0.28	0.58	0.51
	ガラス転移温度 (°C) *8	146	135	133	145	147	141

## 【004-6】(註)

A : ベンゼン核間に炭化水素基を持つエポキシ樹脂  
 B : オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂 (油化シェルエポキシ社商品名エピコート180H65、エポキシ当量: 205)  
 C : 臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂 (油化シェルエポキシ社商品名 エピコート5050、エポキシ当量: 385、臭素含有量: 4.9%)  
 D : 3官能性成分を主成分とするノボラック型フェノール樹脂  
 E : フェノールノボラック樹脂 (群栄化学社製、3官能性成分含有量: 15%、水酸基当量: 103、軟化点: 85°C)  
 \*1: 球状溶融シリカ粉末 (日本アエロジル社商品名 ELSIL-100)

\*2: トリフェニルホスフィン

\*3: 三酸化アンチモン

\*4: カルナバワックス

\*5: エポキシシラン (信越化学工業社商品名 KBM-403)

\*6: 44ピンFPP16個を85°C、85%RHにおいて300時間吸湿後、260°Cハンダ浴に10秒間浸漬し、クラックの発生した個数を求めた。

\*7: 85°C 85%RH 300時間後の吸湿率

\*8: TMAを用いて熱膨張曲線の転移点より求めた。

## 【004-7】

【発明の効果】本発明の半導体封止用エポキシ樹脂組成物は、流動性に優れ、耐ハンダクラック性に優れた硬化物を与えることができる所以、半導体封止の用途において有利に使用できる。

フロントページの続き

(72)発明者 中西 義則

三重県四日市市塩浜町1番地 油化シェル  
 エポキシ株式会社開発研究所内